

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masahiro SEKINO, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-296074	September 28, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC979 U.S. PTO
09/961138
09/24/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-296074

出 願 人

Applicant(s):

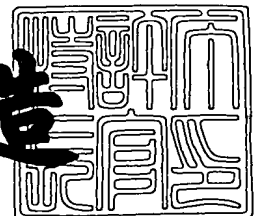
株式会社東芝

#2
DA
10-2701

2001年 8月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3073740

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000002395

【提出日】 平成12年 9月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明の名称】 非水電解質及び非水電解質二次電池

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
浜事業所内

 【氏名】 関野 正宏

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
浜事業所内

 【氏名】 佐藤 麻子

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
浜事業所内

 【氏名】 藤原 雅史

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横
浜事業所内

 【氏名】 長谷部 裕之

【特許出願人】

 【識別番号】 000003078

 【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

 【識別番号】 100058479

 【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100070437

【弁理士】

【氏名又は名称】 河井 将次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質及び非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解される電解質とを具備する非水電解質において、

前記非水溶媒は、20体積%以上、50体積%以下のエチレンカーボネート及び40体積%以上、80体積%以下の γ -ブチロラクトンからなる混合溶媒と、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、2-メチルフラン、フラン、チオフェン、カテコールカーボネート及びビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶媒からなる第3の溶媒とを含有することを特徴とする非水電解質。

【請求項 2】 厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極と、前記外装材内に収納される負極と、前記外装材内に収納され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解される電解質を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネート及び γ -ブチロラクトンからなる混合溶媒を含有し、

充電を1Cの電流で4.2Vの定電流定電圧充電を3時間行い、放電を1Cの電流で3.0Vまで行い、かつ前記充電と前記放電の間及び前記放電と前記充電の間に10分間の休止をそれぞれ設ける充放電サイクルを45℃の環境下において行った際、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の容量維持率が85%以上であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 3】 前記混合溶媒中の前記エチレンカーボネートの割合は20体積%以上、50体積%以下で、かつ前記混合溶媒中の前記 γ -ブチロラクトンの割合は40体積%以上、80体積%以下であることを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極と、前記外装材内に収納される負極と、前記外装材内に収納され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解される電解質を含む非水電解質とを具備した非水電解

質二次電池において、

前記非水溶媒は、20体積%以上、50体積%以下のエチレンカーボネート及び40体積%以上、80体積%以下のγ-ブチロラクトンからなる混合溶媒と、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、2-メチルフラン、フラン、チオフェン、カテコールカーボネート及びビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶媒からなる第3の溶媒とを含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記非水溶媒全体に対する前記第3の溶媒の割合は、5重量%以下であることを特徴とする請求項4記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 前記第3の溶媒として、前記フェニルエチレンカーボネート、前記2-メチルフラン、前記フラン、前記チオフェン、前記カテコールカーボネート及び前記ビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種類を使用する場合、前記非水溶媒全体に対する前記第3の溶媒の割合は、3重量%以下であることを特徴とする請求項4記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 前記第3の溶媒として、前記2-メチルフラン、前記フラン、前記チオフェン及び前記カテコールカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種類を使用する場合、前記非水溶媒全体に対する前記第3の溶媒の割合は、1.5重量%以下であることを特徴とする請求項4記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 前記第3の溶媒として前記エチレンサルファイトを使用する場合、前記非水溶媒全体に対する前記第3の溶媒の割合は、2重量%以下であることを特徴とする請求項4記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 前記負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含むことを特徴とする請求項2または4項記載の非水電解質二次電池。

【請求項10】 前記炭素質物は、メソフェーズピッチ系炭素繊維を含むことを特徴とする請求項9項記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質及び非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

現在、携帯電話などの携帯機器向けの非水電解液二次電池として、リチウムイオン二次電池が商品化されている。この電池は、正極にリチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、負極に黒鉛質材料や炭素質材料、非水電解液にリチウム塩を溶解した有機溶媒、セパレータに多孔質膜が用いられている。前記電解液の溶媒としては低粘度、低沸点の非水溶媒が用いられている。

【0003】

ところで、携帯機器の薄型化に伴って電池の厚さを薄くすることが要望されている。このためには、正極、負極、セパレータ及び非水電解液を収納する外装材の厚さを薄くする必要がある。しかしながら、厚さを薄くした外装材を用いるリチウムイオン二次電池は、初充電時に負極からガスが発生したり、あるいは60℃以上の高温に貯蔵した時に正極と非水電解液が反応して非水電解液の酸化分解が生じ、ガス発生が起きると、外装材が膨れ、変形するという問題点を生じる。外装材が変形すると、電池が電子機器に納まらなくなったり、あるいは電子機器の誤作動を招く恐れがある。

【0004】

ところで、特開平4-14769号公報には、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンからなる混合溶媒を主体とし、γ-ブチロラクトンの比率が溶媒全体の10～50体積%である電解液を備えた非水電解液二次電池が記載されている。この公報では、円筒形非水電解液二次電池の低温放電特性を改善することを目的としている。

【0005】

一方、特開平11-97062号公報には、γ-ブチロラクトンの比率が100体積%である溶媒にホウフッ化リチウム (LiBF_4) を溶解させたものを非水電解液として備える非水電解液二次電池が開示されている。この公報では、リチウムコバルト複合酸化物を活性物質として含む正極が非水電解液により酸化分解されるのを抑制することを目的としている。

【0 0 0 6】

また、電気化学会第 6 7 回大会講演要旨集（平成 1 2 年 3 月 2 8 日発行）の 2 3 頁には、エチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンを体積比で 2 : 3 になるように混合し、得られた溶媒に電解質塩として LiBF_4 または LiPF_6 を溶解した電解液と、多官能アクリレートモノマーの混合液とを重合し、化学架橋することで得られたポリマーゲル電解質を備えたりチウムイオンポリマー二次電池が報告されている。

【0 0 0 7】

しかしながら、前述した 3 つの公知文献に記載された二次電池は、高温環境下において使用すると、負極と非水電解質が反応して非水電解質の還元分解を生じるため、長寿命を得られないという問題点を有する。

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高温で貯蔵した際のガス発生を抑制して外装材が膨れるのを抑えることができ、かつ高温における充放電サイクル特性を向上することが可能な非水電解質及び非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る非水電解質は、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解される電解質とを具備する非水電解質において、

前記非水溶媒は、20 体積%以上、50 体積%以下のエチレンカーボネート及び 40 体積%以上、80 体積%以下の γ -ブチロラクトンからなる混合溶媒と、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、2-メチルフラン、フラン、チオフェン、カテコールカーボネート及びビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の溶媒からなる第 3 の溶媒とを含有することを特徴とするものである。

【0 0 1 0】

本発明に係る非水電解質二次電池は、厚さが 0.3 mm 以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極と、前記外装材内に収納される負極と、前記外装材内

に収納され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解される電解質を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水溶媒は、エチレンカーボネート及び γ -ブチロラクトンからなる混合溶媒を含有し、

充電を1Cの電流で4.2Vの定電流定電圧充電を3時間行い、放電を1Cの電流で3.0Vまで行い、かつ前記充電と前記放電の間及び前記放電と前記充電の間に10分間の休止をそれぞれ設ける充放電サイクルを45℃の環境下において行った際、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の容量維持率が85%以上であることを特徴とするものである。

【0011】

ここで、1Cとは、公称容量(Ah)を1時間で放電させるために必要な電流値を意味する。

【0012】

本発明に係る非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極と、前記外装材内に収納される負極と、前記外装材内に収納され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解される電解質を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、

前記非水溶媒は、20体積%以上、50体積%以下のエチレンカーボネート及び40体積%以上、80体積%以下の γ -ブチロラクトンからなる混合溶媒と、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、2-メチルフラン、フラン、チオフェン、カテコールカーボネート及びビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶媒からなる第3の溶媒とを含有することを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明に係る非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群と、前記電極群に保持され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩を含む非水電解質とを具備する。

【0014】

前記非水溶媒は、20体積%以上、50体積%以下のエチレンカーボネート及び40体積%以上、80体積%以下の γ -ブチロラクトンからなる混合溶媒と、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、2-メチルフラン、フラン、チオフェン、カテコールカーボネート及びビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶媒からなる第3の溶媒とを含有する。

【0015】

前記非水電解質としては、例えば、前記非水溶媒及び前記リチウム塩を主体とする液状非水電解質、前記非水溶媒及び前記リチウム塩を含有する非水電解質層、前記非水溶媒と前記リチウム塩とポリマーとを含むゲル状非水電解質等を用いることができる。なお、ゲル状非水電解質を保持する電極群は、例えば、前記非水溶媒と前記リチウム塩とゲル化剤とを含むスラリーをセパレータに含浸させた後、前記セパレータを正極及び負極の間に介在させることにより作製するか、あるいは前記非水溶媒と前記リチウム塩とゲル化剤とを含むスラリーを正極又は負極に塗布し、この正負極の間にセパレータを介在させることにより作製することができる。前記ゲル化剤としては、例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)を挙げることができる。中でも、液状非水電解質が好ましい。液状非水電解質を用いることによって、イオン伝導度を高くすることができるため、正極とセパレータの界面抵抗並びに負極とセパレータの界面抵抗を小さくすることができる。

【0016】

以下、本発明にかかる二次電池の具体例(第1の非水電解質二次電池および第2の非水電解質二次電池)を説明する。

【0017】

1. 第1の非水電解質二次電池

この非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納され、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極の間にセパレータが介在された電極群と、少なくとも前記セパレータに含浸され、前記非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解される電解質を含む液状非水電解質とを具備する。

【0018】

前記電極群、正極、負極、セパレータ、非水電解質及び外装材について説明する。

【 0 0 1 9 】

1) 電極群

この電極群では、正極、負極及びセパレータが一体化されていることが好ましい。かかる電極群は、例えば、以下の (i) ~ (ii) に説明した方法により作製される。

【 0 0 2 0 】

(i) 正極及び負極をその間にセパレータを介在させて偏平形状に捲回するか、正極及び負極をその間にセパレータを介在させて渦巻き状に捲回した後、径方向に圧縮するか、あるいは正極及び負極をその間にセパレータを介在させて1回以上折り曲げる。得られた偏平状物の積層方向に加熱成形を施すことにより、正極及び負極に含まれる結着剤を熱硬化させて正極、負極及びセパレータを一体化させ、電極群を得る。

【 0 0 2 1 】

前記加熱成形は、偏平状物を外装材に収納してから行っても良いし、外装材に収納する前に行っても良い。

【 0 0 2 2 】

加熱成形を行う雰囲気は、真空を含む減圧雰囲気か、あるいは常圧雰囲気にすることが望ましい。

【 0 0 2 3 】

成形は、例えば、プレス成形、あるいは成形型への詰め込み等により行うことができる。

【 0 0 2 4 】

前記加熱成形の温度は、40~120℃の範囲内にすることが好ましい。より好ましい範囲は、60~100℃である。

【 0 0 2 5 】

前記加熱成形の成形圧は、0.01~20 kg/cm²の範囲内にすることが望ましい。さらに好ましい範囲は、8~15 kg/cm²である。

【0026】

(ii) 正極及び負極をその間にセパレータを介在させて偏平形状に捲回するか、正極及び負極をその間にセパレータを介在させて渦巻き状に捲回した後、径方向に圧縮するか、あるいは正極及び負極をその間にセパレータを介在させて1回以上折り曲げる。得られた偏平状物に接着性を有する高分子の溶液を含浸させた後、真空乾燥を施すことにより前記溶液中の溶媒を蒸発させる。次いで、加熱成形を施すことにより正極、負極及びセパレータを一体化させ、電極群を得る。このような電極群では、正極及びセパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化されていると共に、負極及びセパレータがこれらの内部及び境界に点在する接着性を有する高分子により一体化されているため、二次電池の内部抵抗を低く抑えつつ、接着強度を高くすることができる。

【0027】

前記加熱成形は、偏平状物を外装材に収納してから行っても良いし、外装材に収納する前に行っても良い。

【0028】

前記接着性を有する高分子の溶液は、有機溶媒に接着性高分子を溶解させることにより調製される。

【0029】

前記接着性を有する高分子は、非水電解液を保持した状態で高い接着性を維持できるものであることが望ましい。さらに、かかる高分子は、リチウムイオン伝導性が高いとなお好ましい。具体的には、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリアクリレート (PMMA)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリ塩化ビニル (PVC)、またはポリエチレンオキサイド (PEO) 等を挙げることができる。特に、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。ポリフッ化ビニリデンは、非水電解液を保持することができ、非水電解液を含むと一部ゲル化を生じるため、イオン伝導度をより向上することができる。

【0030】

前記溶媒の沸点は、200℃以下であることが望ましく、さらに好ましい範囲は180℃以下である。沸点の下限値は50℃にすることが好ましく、さらに好

ましい下限値は100℃である。

【0031】

前記溶液中の接着性を有する高分子の濃度は、0.05～2.5重量%の範囲にすることが好ましい。濃度のより好ましい範囲は、0.1～1.5重量%である。

【0032】

前記溶液の注入量は、前記溶液の接着性を有する高分子の濃度が0.05～2.5重量%である場合、電池容量100mAh当たり0.1～2mlの範囲にすることが好ましい。前記注入量のより好ましい範囲は、電池容量100mAh当たり0.15～1mlである。

【0033】

前記真空乾燥は、100℃以下で行うことが好ましい。より好ましい真空乾燥温度は、40～100℃である。

【0034】

前記電池に含まれる接着性を有する高分子の総量は、電池容量100mAh当たり0.1～6mgにすることが好ましい。接着性を有する高分子の総量のより好ましい範囲は、電池容量100mAh当たり0.2～1mgである。

【0035】

2) 正極

この正極は、活物質を含む正極層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【0036】

前記正極層は、正極活物質、結着剤及び導電剤を含む。

【0037】

前記正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げることができる。中でも、リチウム含有コバルト酸化物（例えば、

LiCoO_2 ）、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）、リチウムマンガン複合酸化物（例えば、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 ）を用いると、高電圧が得られるために好ましい。

【0038】

前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0039】

前記結着剤は、活物質を集電体に保持させ、かつ活物質同士をつなぐ機能を有する。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。

【0040】

前記正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0041】

前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【0042】

中でも、直径3mm以下の孔が 10cm^2 当り1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板を用いることが好ましい。孔の直径は、0.1～1mmの範囲にすることがより好ましい。また、孔の存在割合は、 10cm^2 当り10～20個の範囲にすることがより好ましい。

【0043】

前述した直径3mm以下の孔が 10cm^2 当り1個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板は、厚さを15～100 μm の範囲にすることが好ましい。厚さのより好ましい範囲は、30～80 μm である。

【0044】

前記正極は、例えば、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

【 0 0 4 5 】

また、前記電極群を前述した (ii) に説明する方法で作製した場合、前記正極は接着性を有する高分子を更に含有する。

【 0 0 4 6 】

3) 負極

前記負極は、負極層が集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【 0 0 4 7 】

前記負極層は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物及び結着剤を含む。

【 0 0 4 8 】

前記炭素質物としては、黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素などの黒鉛質材料もしくは炭素質材料、熱硬化性樹脂、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ小球体など（特に、メソフェーズピッチ系炭素繊維が容量や充放電サイクル特性が高くなり好ましい）に 5 0 0 ~ 3 0 0 0 °C で熱処理を施すことにより得られる黒鉛質材料または炭素質材料等を挙げることができる。中でも、前記熱処理の温度を 2 0 0 0 °C 以上により得られ、(0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 0. 3 4 n m 以下である黒鉛結晶を有する黒鉛質材料を用いるのが好ましい。このような黒鉛質材料を炭素質物として含む負極を備えた非水電解質二次電池は、電池容量および大電流放電特性を大幅に向上することができる。前記面間隔 d_{002} は、0. 3 3 6 n m 以下であることが更に好ましい。

【 0 0 4 9 】

前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (E P D M)、スチレン-ブタジエンゴム (S B R)、カルボキシメチルセルロース (C M C) 等を用いることができる。

【 0 0 5 0 】

前記炭素質物及び前記結着剤の配合割合は、炭素質物 8 0 ~ 9 8 重量%、結着

剤 2 ～ 2 0 重量%の範囲であることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

前記集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。

【 0 0 5 2 】

中でも、直径 3 mm 以下の孔が 10 cm^2 当り 1 個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板を用いることが好ましい。孔の直径は、0.1 ～ 1 mm の範囲にすることがより好ましい。また、孔の存在割合は、 10 cm^2 当り 10 ～ 20 個の範囲にすることがより好ましい。

【 0 0 5 3 】

前述した直径 3 mm 以下の孔が 10 cm^2 当り 1 個以上の割合で存在する二次元的な多孔質構造を有する導電性基板は、厚さを 10 ～ 50 μm の範囲にすることが好ましい。

【 0 0 5 4 】

前記負極は、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物と結着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で 1 回プレスもしくは 2 ～ 5 回多段階プレスすることにより作製される。

【 0 0 5 5 】

また、前記電極群を前述した (ii) に説明する方法で作製した場合、前記負極は接着性を有する高分子を更に含有する。

【 0 0 5 6 】

前記負極層は、前述したリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含むものの他に、アルミニウム、マグネシウム、スズ、けい素等の金属か、金属酸化物か、金属硫化物か、もしくは金属窒化物から選ばれる金属化合物や、リチウム合金を含むものであってもよい。

【 0 0 5 7 】

前記金属酸化物としては、例えば、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物等を挙げることができる。

【 0 0 5 8 】

前記金属硫化物としては、例えば、スズ硫化物、チタン硫化物等を挙げることができる。

【 0 0 5 9 】

前記金属窒化物としては、例えば、リチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物、リチウムマンガン窒化物等を挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

前記リチウム合金としては、例えば、リチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金等を挙げることができる。

【 0 0 6 1 】

4) セパレータ

このセパレータは、多孔質シートから形成される。

【 0 0 6 2 】

前記多孔質シートとしては、例えば、多孔質フィルム、もしくは不織布を用いることができる。前記多孔質シートは、例えば、ポリオレフィン及びセルロースから選ばれる少なくとも1種類の材料からなることが好ましい。前記ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げることができる。中でも、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため、好ましい。

【 0 0 6 3 】

前記多孔質シートの厚さは、 $30\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は $25\mu\text{m}$ 以下である。また、厚さの下限値は $5\mu\text{m}$ にすることが好ましく、さらに好ましい下限値は $8\mu\text{m}$ である。

【 0 0 6 4 】

前記多孔質シートは、 120°C 、1時間での熱収縮率を20%以下であることが好ましい。前記熱収縮率は、15%以下にすることがより好ましい。

【 0 0 6 5 】

前記多孔質シートは、多孔度が30~60%の範囲であることが好ましい。多孔度のより好ましい範囲は、35~50%である。

【0066】

前記多孔質シートは、空気透過率が600秒/100cm³以下であることが好ましい。空気透過率は、100cm³の空気が多孔質シートを透過するのに要した時間(秒)を意味する。空気透過率の上限値は500秒/100cm³にすることがより好ましい。また、空気透過率の下限値は50秒/100cm³にすることが好ましく、さらに好ましい下限値は80秒/100cm³である。

【0067】

また、前記電極群を前述した(ii)に説明する方法で作製した場合、前記セパレータは接着性を有する高分子を更に含有する。

【0068】

5) 液状非水電解質(非水電解液)

この液状非水電解質は、電解質が溶解された非水溶媒から構成される。

【0069】

前記非水溶媒は、20体積%以上、50体積%以下のエチレンカーボネート及び40体積%以上、80体積%以下のγ-ブチロラクトンからなる混合溶媒と、エチレンサルファイト(ES)、フェニルエチレンカーボネート(phEC)、2-メチルフラン(2Me-F)、フラン(F)、チオフェン(TIOP)、カテコールカーボネート(CATC)及びビニルエチレンカーボネート(VEC)よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶媒からなる第3の溶媒とを含有する。

【0070】

各溶媒について説明する。

【0071】

a. γ-ブチロラクトン(BL)

BLの混合溶媒全体に対する比率が40体積%未満であると、高温時にガスが発生し易くなる。また、他の溶媒としてエチレンカーボネートのような環状カーボネートを含有するため、BLの比率を40体積%未満にすると、環状カーボネートの比率が相対的に高くなり、溶媒粘度が著しく高くなる。その結果、非水電解液の導電率及び浸透性が大幅に低下するため、充放電サイクル特性及び-20

℃付近の低温環境下での放電特性が低下する。一方、比率が80体積%を越えると、負極とBLとの反応が生じるため、充放電サイクル特性が低下する。すなわち、負極（例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物を含むもの）とBLとが反応して非水電解液の還元分解が生じると、負極の表面に充放電反応を阻害する被膜が形成される。その結果、負極において電流集中が生じやすくなるため、負極表面にリチウム金属が析出したり、あるいは負極界面のインピーダンスが高くなり、負極の充放電効率が低下し、充放電サイクル特性の低下を招く。より好ましい比率は35体積%以上、75体積%以下で、さらに好ましい比率は55体積%以上、75体積%以下である。

【0072】

b. エチレンカーボネート（EC）

ECの混合溶媒全体に対する比率を20体積%未満にすると、負極表面を保護膜で覆うことが困難になる恐れがあるため、負極とBLとの反応が進み、充放電サイクル特性を十分に改善することが困難になる。一方、ECの比率が50体積%を超えると、非水電解液の粘度が高くなってイオン伝導度が低下する恐れがあるため、充放電サイクル特性及び低温放電特性を十分に改善することが困難になる。ECの比率のより好ましい範囲は20体積%以上、40体積%以下で、さらに好ましい範囲は20体積%以上、35体積%以下である。

【0073】

c. 第3の溶媒

前記第3の溶媒は、負極表面の保護膜を緻密にして負極の界面インピーダンスを低くすることができる。前記非水溶媒全体に対する前記第3の溶媒の割合は、5重量%以下にすることが好ましい。前記非水溶媒全体に対する前記第3の溶媒の割合が5重量%を超えると、高温環境下で非水電解質が酸化分解するのを十分に抑制することが困難になって外装材の膨れが大きくなる恐れがある。同時に、高温環境下で高い放電容量を得られなくなる恐れがある。また、前記非水溶媒全体に対する前記第3の溶媒の割合の下限值は、0.01重量%にすることが好ましい。前記第3の溶媒の割合を0.01重量%未満にすると、負極表面の保護膜が緻密なものでなくなって高温環境下で長寿命を得ることが困難になる恐れがあ

る。

【0074】

なお、前記第3の溶媒は、初充放電工程中に前記非水溶媒から前記負極の表面へ移動し、前記負極の表面に付着する。従って、初充放電工程が施された二次電池に存在する非水溶媒においては、非水溶媒全体に対する第3の溶媒の割合が二次電池組立て前より減少する。

【0075】

特に、前記第3の溶媒として、前記フェニルエチレンカーボネート、前記2-メチルフラン、前記フラン、前記チオフェン、前記カテコールカーボネート及び前記ビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種類を使用する場合、前記非水溶媒全体に対する前記第3の溶媒の割合は、高温での放電容量及びサイクル寿命を向上させるため、3重量%以下にすることが好ましい。このとき、第3の溶媒の割合の下限値を0.01重量%にすることがより望ましい。

【0076】

また、前記第3の溶媒として、前記2-メチルフラン、前記フラン、前記チオフェン及び前記カテコールカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種類を使用する場合、高温での放電容量及びサイクル寿命を向上させるため、前記非水溶媒全体に対する前記第3の溶媒の割合は、1.5重量%以下にすることがより好ましい。このとき、第3の溶媒の割合の下限値を0.1重量%にすることがより望ましい。

【0077】

一方、前記第3の溶媒として前記エチレンサルファイトを使用する場合、前記非水溶媒全体に対する前記第3の溶媒の割合は、高温での放電容量及びサイクル寿命を向上させるため、2重量%以下にすることが好ましく、さらに好ましい範囲は1重量%以下である。さらに好ましい範囲は0.05重量%以上、2重量%以下で、最も好ましい範囲は0.1重量%以上、1重量%以下である。

【0078】

また、前記第3の溶媒として前記フェニルエチレンカーボネート及びビニルエ

チレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種類を使用する場合、前記非水溶媒全体に対する前記第3の溶媒の割合は、高温での放電容量及びサイクル寿命を向上させるため、3重量%以下にすることが好ましい。さらに好ましい範囲は、0.3重量%以上、3重量%以下である。

【0079】

前記第3の溶媒の中でも、エチレンサルファイト、カテコールカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネートを使用することが好ましい。

【0080】

前記電解質には、リチウム塩を使用することが望ましい。かかるリチウム塩としては、例えば、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、ホウフッ化リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$(\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$]などを挙げることができる。中でも LiPF_6 かあるいは LiBF_4 を用いるのが好ましい。最も好ましいリチウム塩は、 LiBF_4 である。

【0081】

前記リチウム塩の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.5モル/Lとすることが望ましい。さらに好ましい範囲は、1～2.5モル/Lである。

【0082】

前記液状非水電解質の量は、電池単位容量100mAh当たり0.3～0.7gにすることが好ましい。液状非水電解質量のより好ましい範囲は、0.4～0.6g/100mAhである。

【0083】

6) 外装材

この外装材の厚さは、0.3mm以下である。前記外装材は、例えば、樹脂層を含むシート、金属板、金属フィルム等から形成することができる。ここで、外装材の厚さとは、前記シートや前記金属フィルム等のフィルム材、前記金属板の厚さを意味する。

【 0 0 8 4 】

前記シートに含まれる樹脂層は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等から形成することができる。前記シートとしては、金属層と、前記金属層の両面に配置された保護層とが一体化されたシートを用いることが望ましい。前記金属層は、水分を遮断する役割をなす。前記金属層は、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、ニッケル等を挙げることができる。中でも、軽量で、水分を遮断する機能が高いアルミニウムが好ましい。前記金属層は、1種類の金属から形成しても良いが、2種類以上の金属層を一体化させたものから形成しても良い。前記2つの保護層のうち、外部と接する保護層は前記金属層の損傷を防止する役割をなす。この外部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。一方、内部保護層は、前記金属層が非水電解液により腐食されるのを防止する役割を担う。この内部保護層は、1種類の樹脂層、もしくは2種類以上の樹脂層から形成される。また、かかる内部保護層の表面に熱可塑性樹脂を配することができる。

【 0 0 8 5 】

前記金属板及び前記金属フィルムは、例えば、鉄、ステンレス、アルミニウムから形成することができる。

【 0 0 8 6 】

前記外装材の厚さを前記範囲に規定する理由を説明する。厚さが0.3mmより厚いと、高い重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度を得られ難くなる。前記外装材の厚さは、0.25mm以下にすることが好ましく、更に好ましい範囲は0.15mm以下で、最も好ましい範囲は0.12mm以下である。また、厚さが0.05mmより薄いと、変形や破損し易くなる。このため、厚さの下限值は0.05mmにすることが好ましい。

【 0 0 8 7 】

外装材の厚さは、以下に説明する方法で測定される。すなわち、外装材の封止部を除く領域において、互いに1cm以上離れて存在する3点を任意に選択し、各点の厚さを測定し、平均値を算出し、この値を外装材の厚さとする。なお、前記外装材の表面に異物（例えば、樹脂）が付着している場合、この異物を除去し

てから厚さの測定を行う。例えば、前記外装材の表面にPVdFが付着している場合、前記外装材の表面をジメチルホルムアミド溶液で拭き取ることによりPVdFを除去した後、厚さの測定を行う。

【0088】

前記外装材の表面の少なくとも一部に接着層を形成し、前記接着層により前記電極群を前記外装材の内面に接着することが望ましい。このような構成にすると、前記電極群の表面に前記外装材を固定することができるため、電解液が電極群と外装材の間に浸透するのを抑えることができる。

【0089】

前記二次電池には、15℃～80℃の温度条件下で、0.05C以上、0.8C以下の電流で初充電を施すことが好ましい。この条件での充電は1サイクルのみでも良いし、2サイクル以上行ってもよい。また、初充電前に15℃～80℃の温度条件下に1時間～20時間程度保管してもよい。

【0090】

前記初充電の温度を前記範囲に規定するのは次のような理由によるものである。初充電温度が15℃未満であると、液状非水電解質の粘度が高いままであるために液状非水電解質を正極、負極及びセパレータに均一に含浸させることが困難になり、内部インピーダンスが増加し、また活物質の利用率が低下する。一方、初充電温度が80℃を超えると、正極及び負極に含まれる結着剤が劣化する。好ましい温度は15～60℃であり、より好ましくは20～60℃である。

【0091】

初充電の充電電流を0.05～0.8Cの範囲にすることによって、充電による正極と負極の膨張を適度に遅くすることができるため、正極及び負極に液状非水電解質を均一に浸透させることができる。

【0092】

このような工程を具備することによって、電極やセパレータの空隙に液状非水電解質を均一に含浸させることができるため、二次電池の内部インピーダンスを小さくすることができる。その結果、活物質の利用率を増大させることができるため、実質的な電池の容量を大きくすることができる。また、電池の充放電サイ

クル特性及び大電流放電特性を向上させることができる。

【 0 0 9 3 】

本発明に係る第 1 の非水電解質二次電池の一例である薄型リチウムイオン二次電池を図 1 及び図 2 を参照して詳細に説明する。

【 0 0 9 4 】

図 1 は、本発明に係わる第 1 の非水電解質二次電池の一例である薄型リチウムイオン二次電池を示す断面図、図 2 は図 1 の A 部を示す拡大断面図である。

【 0 0 9 5 】

図 1 に示すように、厚さ X が 0. 3 m m 以下の外装材 1 内には、電極群 2 が収納されている。前記電極群 2 は、正極、セパレータおよび負極からなる積層物が扁平形状に捲回された構造を有する。前記積層物は、図 2 に示すように、（図の下側から）セパレータ 3、正極層 4 と正極集電体 5 と正極層 4 を備えた正極 6、セパレータ 3、負極層 7 と負極集電体 8 と負極層 7 を備えた負極 9、セパレータ 3、正極層 4 と正極集電体 5 と正極層 4 を備えた正極 6、セパレータ 3、負極層 7 と負極集電体 8 を備えた負極 9 がこの順番に積層されたものからなる。前記電極群 2 は、最外層に前記負極集電体 8 が位置している。帯状の正極リード 1 0 は、一端が前記電極群 2 の前記正極集電体 5 に接続され、かつ他端が前記外装材 1 から延出されている。一方、帯状の負極リード 1 1 は、一端が前記電極群 2 の前記負極集電体 8 に接続され、かつ他端が前記外装材 1 から延出されている。

【 0 0 9 6 】

次いで、本発明に係る第 2 の非水電解質二次電池を説明する。

【 0 0 9 7 】

この非水電解質二次電池は、厚さが 0. 3 m m 以下の外装材と、前記外装材内に収納される電極群とを具備する。前記電極群は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する負極と、前記正極及び前記負極の間に配置され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解される電解質を含む非水電解質層とを含む。

【 0 0 9 8 】

前記非水溶媒は、2 0 体積%以上、5 0 体積%以下のエチレンカーボネート及

び40体積%以上、80体積%以下の γ -ブチロラクトンからなる混合溶媒と、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、2-メチルフラン、フラン、チオフェン、カテコールカーボネート及びビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶媒からなる第3の溶媒とを含有する。

【0099】

前記外装材、正極及び負極には、前述した第1の非水電解質二次電池において説明したのと同様なものが用いられる。

【0100】

前記非水電解質層には、前記非水溶媒及び前記リチウム塩からなる非水溶液が単に含浸されているのではなく、前記非水溶液が前記非水電解質層を構成する一成分として含まれている。

【0101】

前記非水電解質層は、例えば、以下に説明する方法で作製される。まず、ポリマー、非水溶媒及びリチウム塩を混合することにより調製されたペーストを成膜した後、乾燥させる。得られた非水電解質層前駆体を正極及び負極の間に介在させて電極群を作製する。この電極群にリチウム塩が溶解された非水溶媒（液状非水電解質）を含浸させた後、減圧下で前記前駆体を可塑化させることにより、前記非水電解質層を得る。このような方法により得られた電極群においては、前記液状非水電解質は前記電極群の表面に染み出してくることがほとんどない。

【0102】

前記ポリマーは、熱可塑性を有することが好ましい。かかるポリマーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリアクリレート（PMMA）及びポリビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HFP）から選ばれる少なくとも1種類を用いることができる。

【0103】

前記非水溶媒及び前記電解質としては、前述した第1の非水電解質二次電池において説明したのと同様なものを挙げることができる。



【0104】

前記二次電池には、15℃～80℃の温度条件下で、0.05C以上、0.8C以下の電流で初充電を施すことが好ましい。この条件での充電は1サイクルのみでも良いし、2サイクル以上行ってもよい。また、初充電前に15℃～80℃の温度条件下に1時間～20時間程度保管してもよい。

【0105】

以上説明した本発明に係る非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極と、前記外装材内に収納される負極と、前記外装材内に収納され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解される電解質を含む非水電解質とを具備する。

【0106】

前記非水溶媒は、20体積%以上、50体積%以下のエチレンカーボネート及び40体積%以上、80体積%以下のγ-ブチロラクトンからなる混合溶媒と、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、2-メチルフラン、フラン、チオフェン、カテコールカーボネート及びビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶媒からなる第3の溶媒とを含有する。

【0107】

非水電解質二次電池の重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度を向上するためには、外装材の厚さを0.3mm以下にすることが不可欠である。しかしながら、厚さが0.3mm以下の外装材は、外装材内に発生したガスにより膨らみやすいという問題点を有する。

【0108】

前記混合溶媒全体に対するγ-ブチロラクトンの割合を40体積%以上、80体積%以下にすることによって、高温条件下での貯蔵や、初充電の際に正極活物質と非水電解質が反応して非水電解質が酸化分解するのを抑制することができる。その結果、ガス発生量を少なくすることができるため、外装材が膨れるのを抑えることができる。

【0109】

また、前記混合溶媒全体に対するエチレンカーボネートの割合を20体積%以上、50体積%以下にし、かつ前記第3の溶媒を含有させることによって、負極の表面に緻密な保護膜を形成することができる。その結果、高温環境下において負極と γ -ブチロラクトンが反応して非水電解質の還元分解が生じるのを抑制することができるため、負極の界面インピーダンスの上昇を抑制することができ、高温環境下における充放電サイクル寿命を向上することができる。

【0110】

以上説明したように、本発明によれば、重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度の向上を図ることが可能で、高温貯蔵時及び初充電時のガス発生が抑制され、かつ高温環境下においても長寿命な非水電解質二次電池を実現することができる。

【0111】

本発明に係る非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納され、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極及び負極と、前記外装材内の前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータと、少なくとも前記セパレータに含浸され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解される電解質を含む液状非水電解質とを具備する。前記非水溶媒は、20体積%以上、50体積%以下のエチレンカーボネート及び40体積%以上、80体積%以下の γ -ブチロラクトンからなる混合溶媒と、前記第3の溶媒とを含有する。

【0112】

このような二次電池によれば、液状非水電解質を用いているため、高温環境下における充放電サイクル寿命を大幅に向上させることができる。

【0113】

本発明に係る別の非水電解質二次電池は、厚さが0.3mm以下の外装材と、前記外装材内に収納される正極と、前記外装材内に収納される負極と、前記外装材内に収納され、非水溶媒及び前記非水溶媒に溶解される電解質を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水溶媒は、エチレンカーボネート及び γ -ブチロラクトンからなる混合溶媒を含有し、充電を1Cの電流で4.2Vの定電流定電圧充電で3時間行い、放電を1Cの電流で3.0Vまで行

い、かつ前記充電から前記放電へ移行する際及び前記放電から前記充電へ移行する際に10分間の休止を設ける充放電サイクルを45℃の環境下において行った際、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の容量維持率が85%以上であることを特徴とするものである。

【0114】

このような二次電池によれば、重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度の向上を図ることが可能で、高温貯蔵時及び初充電時のガス発生を抑制することができ、かつ高温環境下においても長寿命を実現することができる。

【0115】

この二次電池は、例えば、前記非水溶媒として、20体積%以上、50体積%以下のエチレンカーボネート及び40体積%以上、80体積%以下のγ-ブチロラクトンからなる混合溶媒と、エチレンサルファイト、フェニルエチレンカーボネート、2-メチルフラン、フラン、チオフェン、カテコールカーボネート及びビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶媒からなる第3の溶媒とを含有するものを使用することによって、得ることができる。

【0116】

【実施例】

以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0117】

(実施例1)

<正極の作製>

まず、リチウムコバルト酸化物(Li_xCoO_2 ; 但し、 x は $0 < x \leq 1$ である)粉末91重量%をアセチレンブラック3重量%、グラファイト3重量%及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)3重量%と溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて混合し、スラリーを調製した。前記スラリーを厚さが $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布した後、乾燥し、プレスすることにより電極密度が $3\text{g}/\text{cm}^3$ で、正極層が集電体の両面に担持された構造の正極を作製した。

【0118】

＜負極の作製＞

炭素質材料として3000℃で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維（繊維径が8 μm 、平均繊維長が20 μm 、平均面間隔（ d_{002} ）が0.3360 nm）の粉末を93重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）7重量%と溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えて混合し、スラリーを調製した。前記スラリーを厚さが12 μm の銅箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより電極密度が1.4 g/cm³で、負極層が集電体に担持された構造の負極を作製した。

【0119】

＜セパレータ＞

厚さが25 μm 、120℃、1時間での熱収縮が20%で、多孔度が50%のポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータを用意した。

【0120】

＜非水電解液（液状非水電解質）の調製＞

エチレンカーボネート（EC）と γ -ブチロラクトン（BL）を体積比率（EC：BL）が33：67になるように混合して混合溶媒を調製した。得られた混合溶媒99.5重量%とエチレンサルファイト（ES）0.5重量%を混合し、非水溶媒を得た。この非水溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF₄）をその濃度が1.5モル/Lになるように溶解させて、非水電解液を調製した。

【0121】

＜電極群の作製＞

前記正極の集電体に帯状の正極リードを溶接し、前記負極の集電体に帯状の負極リードを溶接した後、前記正極及び前記負極をその間に前記セパレータを介して渦巻き状に捲回した後、扁平状に成形し、電極群を作製した。

【0122】

この電極群を90℃に加熱しながら13 kg/cm²の圧力で25秒間プレス成形を施し、前記正極、前記負極及び前記セパレータを一体化させた。

【0123】

アルミニウム箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ $100\mu\text{m}$ のラミネートフィルムを袋状に成形し、これに前記電極群を収納した。

【0124】

次いで、前記ラミネートフィルム内の電極群に 80°C で真空乾燥を12時間施すことにより前記電極群及び前記ラミネートフィルムに含まれる水分を除去した。

【0125】

前記ラミネートフィルム内の電極群に前記非水電解液を電池容量 1Ah 当たりの量が 4.8g となるように注入し、前述した図1、2に示す構造を有し、厚さが 3.6mm 、幅が 35mm 、高さが 62mm 、設計容量 520mAh の薄型非水電解質二次電池を組み立てた。ここで、本実施例で言う設計容量は、本発明で言う公称容量を指す。

【0126】

この非水電解質二次電池に対し、初充放電工程として以下の処置を施した。まず、 45°C の高温環境下に2h放置した後、その環境下で 0.2C (104mA) で 4.2V まで定電流・定電圧充電を15時間行った。その後、7日間に亘り 20°C で放置した。さらに 20°C の環境下で 0.2C で 3.0V まで放電し、非水電解質二次電池を製造した。

【0127】

(実施例2～25)

非水溶媒の組成を下記表1～3に示すように変更すること以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0128】

(比較例1～9)

非水溶媒の組成及びリチウム塩を下記表4に示すように変更すること以外は、前述した実施例1と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0129】

得られた実施例1～25及び比較例1～9の二次電池について、 45°C の環境下で 1C の電流 (520mAh) での 4.2V 定電流・定電圧の3時間充電と、

1 C の電流 (5 2 0 m A h) での 3 . 0 V 放電のサイクルを繰り返し、1 0 0 サイクル後の容量維持率と、1 0 0 サイクル中の最大放電容量を測定した。その結果を下記表 1 ～ 4 に併記する。但し、充放電サイクル試験においては、充電と放電の間並びに放電と充電の間に 1 0 分間の休止を設けた。また、1 0 0 サイクル後の容量維持率は、1 サイクル目の放電容量を 1 0 0 % とした際の 1 0 0 サイクル目の放電容量で表した。

【 0 1 3 0 】

一方、実施例 1 ～ 2 5 及び比較例 1 ～ 9 の二次電池について、4 . 2 V 充電後、8 5 ℃ で 1 2 0 時間の貯蔵した後の膨れを測定し、その結果を下記表 1 ～ 4 に併記する。

【 0 1 3 1 】

【表 1】

	非水溶媒	電解質	電解質 濃度 (mol/L)	最大 放電容量 (Ah)	容量 維持率 (%)	膨れ(%)
実施例1	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%ES	LiBF ₄	1.5	0.52	95	1
実施例2	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%phEC	LiBF ₄	1.5	0.52	87	1
実施例3	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%2Me-F	LiBF ₄	1.5	0.52	90	2
実施例4	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%F	LiBF ₄	1.5	0.52	88	2
実施例5	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%TIOP	LiBF ₄	1.5	0.52	93	2
実施例6	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%CATC	LiBF ₄	1.5	0.52	92	1
実施例7	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	0.52	95	1
実施例8	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)98 重量% 2 重量%ES	LiBF ₄	1.5	0.50	90	1
実施例9	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)96 重量% 4 重量%phEC	LiBF ₄	1.5	0.52	87	1
実施例10	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)98 重量% 2 重量%2Me-F	LiBF ₄	1.5	0.51	90	2

【0 1 3 2】

【表2】

	非水溶媒	電解質	電解質 濃度 (mol/L)	最大 放電容量 (Ah)	容量 維持率 (%)	膨れ(%)
実施例 11	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)98 重量% 2 重量%F	LiBF ₄	1.5	0.50	88	2
実施例 12	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)98 重量% 2 重量%TIOP	LiBF ₄	1.5	0.50	93	2
実施例 13	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)98 重量% 2 重量%CATC	LiBF ₄	1.5	0.50	92	1
実施例 14	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)98 重量% 2 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	0.52	93	1
実施例 15	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)93 重量% 7 重量%ES	LiBF ₄	1.5	0.43	87	2
実施例 16	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)93 重量% 7 重量%phEC	LiBF ₄	1.5	0.48	90	2
実施例 17	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)93 重量% 7 重量%2Me-F	LiBF ₄	1.5	0.45	90	4
実施例 18	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)93 重量% 7 重量%F	LiBF ₄	1.5	0.43	88	4
実施例 19	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)93 重量% 7 重量%TIOP	LiBF ₄	1.5	0.43	90	4
実施例 20	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)93 重量% 7 重量%CATC	LiBF ₄	1.5	0.43	91	3
実施例 21	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)93 重量% 7 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	0.48	87	2

【0133】

【表 3】

	非水溶媒	電解質	電解質 濃度 (mol/L)	最大 放電容量 (Ah)	容量 維持率 (%)	膨れ(%)
実施例 22	EC,BL 混合溶媒(体積比 40:60)99.5 重量% 0.5 重量%ES	LiBF ₄	1.5	0.52	93	1
実施例 23	EC,BL 混合溶媒(体積比 25:75)99.5 重量% 0.5 重量%ES	LiBF ₄	1.5	0.52	92	1
実施例 24	EC,BL 混合溶媒(体積比 40:60)99.5 重量% 0.5 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	0.52	94	1
実施例 25	EC,BL 混合溶媒(体積比 25:75)99.5 重量% 0.5 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	0.52	93	1

【0 1 3 4】

【表 4】

	非水溶媒	電解質	電解質濃度 (mol/L)	最大放電容量 (Ah)	容量維持率 (%)	膨れ(%)
比較例1	100 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.30	10	1
比較例2	25 体積%EC, 50 体積%BL, 25 体積%MEC	LiBF ₄	1.5	0.30	20	100
比較例3	75 体積%EC, 25 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.40	30	20
比較例4	1 体積%EC, 99 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.35	10	10
比較例5	25 体積%EC, 75 体積%MEC	LiPF ₆	1.5	0.52	0.1	50
比較例6	33 体積%EC, 67 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.52	75	1
比較例7	40 体積%EC, 60 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.52	75	1
比較例8	25 体積%EC, 75 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.52	75	1
比較例9	33 体積%EC, 66 体積%BL, 1 体積%VC	LiBF ₄	1.5	0.52	79	2

【0135】

表1～表4から明らかなように、20体積%以上、50体積%以下のエチレンカーボネート及び40体積%以上、80体積%以下のγ-ブチロラクトンからな

る混合溶媒と、前述した第3の溶媒とを含有する液状非水電解質を備えた実施例1～25の二次電池は、高い放電容量が得られ、45℃での100サイクル目の容量維持率を85%以上にすることができ、かつ高温貯蔵時の膨れを小さくできることがわかる。

【0136】

これに対し、比較例1～9の二次電池は、いずれも45℃での100サイクル目の容量維持率が80%に満たないことがわかる。

【0137】

また、実施例7の二次電池について、前記初充放電工程後、5時間以上回路を開放して十分に電位を落ち着かせた後、Ar濃度が99.9%以上、かつ露点が-50℃以下のグローブボックス内で分解し、電極群を取り出した。前記電極群を遠沈管につめ、ジメチルスルホキシド(DMSO)-d₆を加えて密封し、前記グローブボックスより取り出し、遠心分離を行った。その後、前記グローブボックス内で、前記遠沈管から前記電解液と前記DMSO-d₆の混合溶液を採取した。前記混合溶媒を5mmφのNMR用試料管に0.5ml程度入れ、NMR測定を行った。前記NMR測定に用いた装置は日本電子株式会社製JNM-LA400WBであり、観測核は¹H、観測周波数は400MHz、基準物質にはジメチルスルホキシド(DMSO)-d₅(2.5ppm)の内部標準を使用した。測定温度は25℃とした。¹HNMRスペクトルではECに対応するピークが4.5ppm付近、VECに対応するピークが5.2, 5.4, 6ppm付近に観測され、初充放電工程後の実施例7の二次電池に存在する非水溶媒中にVECが含まれていることを確認できた。また、前記ECのNMR積分強度に対して前記VECのNMR積分強度の比を求めたところ、非水溶媒全体に対するVECの割合が二次電池組立て前より減少していることがわかった。参考に実施例7で用いた非水電解液の¹HNMRスペクトルを図3に示す。

【0138】

(実施例26)

外装材として、厚さが0.3mmのアルミニウムシートを厚さが4mm、幅が34mm、高さが58mmの直方体の缶に成形したものをを用いること以外は、前

述した実施例 1 で説明したのと同様にして非水電解質二次電池を製造した。

【0 1 3 9】

(実施例 2 7 ~ 3 2)

非水溶媒の組成を下記表 5 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 2 6 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0 1 4 0】

(比較例 1 0 ~ 1 8)

非水溶媒の組成及びリチウム塩を下記表 6 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 2 6 と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0 1 4 1】

得られた実施例 2 6 ~ 3 2 及び比較例 1 0 ~ 1 8 の二次電池について、前述した実施例 1 で説明したのと同様な条件で 4 5℃での 1 0 0 サイクル後の容量維持率と、1 0 0 サイクル中の最大放電容量を測定した。その結果を下記表 5、6 に併記する。また、前述した実施例 1 で説明したのと同様な条件で貯蔵した後の膨れを測定し、その結果を下記表 5、6 に併記する。

【0 1 4 2】

【表 5】

	非水溶媒	電解質	電解質 濃度 (mol/L)	最大 放電容量 (Ah)	容量 維持率 (%)	膨れ(%)
実施例 26	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%ES	LiBF ₄	1.5	0.52	93	1
実施例 27	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%phEC	LiBF ₄	1.5	0.52	85	1
実施例 28	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%2Me-F	LiBF ₄	1.5	0.52	89	2
実施例 29	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%F	LiBF ₄	1.5	0.52	88	2
実施例 30	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%TIOP	LiBF ₄	1.5	0.52	92	2
実施例 31	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%CATC	LiBF ₄	1.5	0.52	92	1
実施例 32	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	0.52	94	1

【0 1 4 3】

【表 6】

	非水溶媒	電解質	電解質濃度 (mol/L)	最大放電容量 (Ah)	容量維持率 (%)	膨れ(%)
比較例 10	100 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.3	10	1
比較例 11	25 体積%EC, 50 体積%BL, 25 体積%MEC	LiBF ₄	1.5	0.3	40	30
比較例 12	75 体積%EC, 25 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.4	30	8
比較例 13	1 体積%EC, 99 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.35	10	6
比較例 14	25 体積%EC, 75 体積%MEC	LiPF ₆	1.5	0.52	30	9
比較例 15	33 体積%EC, 67 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.52	75	1
比較例 16	40 体積%EC, 60 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.52	74	2
比較例 17	25 体積%EC, 75 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.52	75	2
比較例 18	33 体積%EC, 66 体積%BL, 1 体積%VC	LiBF ₄	1.5	0.52	78	1

【0144】

表 5、6 から明らかなように、20 体積%以上、50 体積%以下のエチレンカーボネート及び40 体積%以上、80 体積%以下のγ-ブチロラクトンからなる

混合溶媒と、前記第 3 の溶媒とを含有する液状非水電解質を備えた実施例 2 6 ～ 3 2 の二次電池は、高い放電容量が得られ、4 5℃での 1 0 0 サイクル目の容量維持率を 8 5 % 以上にすることができ、かつ高温貯蔵時の膨れを小さくできることがわかる。

【 0 1 4 5 】

これに対し、比較例 1 0 ～ 1 8 の二次電池は、いずれも 4 5℃での 1 0 0 サイクル目の容量維持率が 8 0 % に満たないことがわかる。

【 0 1 4 6 】

(実施例 3 3)

＜非水電解質の調製＞

ポリビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレン (P V d F - H E P) をテトラヒドロキシフラン (T H F) に溶解して得た溶液と、前述した実施例 1 で説明したのと同様な非水電解液とを混合することによりペーストを調製した。得られたペーストを基板に塗布した後、乾燥させることにより薄膜を得た。

【 0 1 4 7 】

＜電極群の作製＞

前述した実施例 1 で説明したのと同様な正極の集電体に帯状の正極リードを溶接し、前述した実施例 1 で説明したのと同様な負極の集電体に帯状の負極リードを溶接した後、前記正極及び前記負極をその間に前記薄膜を介して渦巻き状に巻回した後、扁平状に成形し、電極群を作製した。

【 0 1 4 8 】

この電極群を前述した実施例 1 で説明したのと同様な非水電解液に浸漬させ、減圧下で薄膜を可塑化させることにより正極と負極の間に非水電解質層が介在された電極群を得た。

【 0 1 4 9 】

アルミニウム箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ 1 0 0 μ m のラミネートフィルムを袋状に成形し、これに前記電極群を収納し、厚さが 3 . 6 m m 、幅が 3 5 m m 、高さが 6 2 m m 、設計容量 4 2 0 m A h の薄型非水電解質二次電池を組み立てた。ここで、本実施例で言う設計容量は、本発明で言う公称容量を指す

【0150】

この非水電解質二次電池に対し、初充放電工程として以下の処置を施した。まず、45℃の高温環境下に2h放置した後、その環境下で0.2C(84mA)で4.2Vまで定電流・定電圧充電を15時間行った。その後、7日間に亘り20℃で放置した。さらに20℃の環境下で0.2Cで3.0Vまで放電し、非水電解質二次電池を製造した。

【0151】

(実施例34～39)

非水溶媒の組成を下記表7に示すように変更すること以外は、前述した実施例33と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0152】

(比較例19～27)

非水溶媒の組成及びリチウム塩を下記表8に示すように変更すること以外は、前述した実施例33と同様にして薄型非水電解質二次電池を製造した。

【0153】

得られた実施例33～39及び比較例19～27の二次電池について、1Cを420mAとして前述した実施例1で説明したのと同様な条件で45℃での100サイクル後の容量維持率と、100サイクル中の最大放電容量を測定した。その結果を下記表7、8に併記する。また、前述した実施例1で説明したのと同様な条件で貯蔵した後の膨れを測定し、その結果を下記表7、8に併記する。

【0154】

【表 7】

	非水溶媒	電解質	電解質濃度 (mol/L)	最大放電容量 (Ah)	容量維持率 (%)	膨れ(%)
実施例 33	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%ES	LiBF ₄	1.5	0.42	93	1
実施例 34	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%phEC	LiBF ₄	1.5	0.42	85	1
実施例 35	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%2Me-F	LiBF ₄	1.5	0.42	88	2
実施例 36	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%F	LiBF ₄	1.5	0.42	86	2
実施例 37	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%TiOP	LiBF ₄	1.5	0.42	90	2
実施例 38	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%CATC	LiBF ₄	1.5	0.42	90	1
実施例 39	EC,BL 混合溶媒(体積比33:67)99.5 重量% 0.5 重量%VEC	LiBF ₄	1.5	0.42	93	1

【 0 1 5 5 】

【表 8】

	非水溶媒	電解質	電解質濃度 (mol/L)	最大放電容量 (Ah)	容量維持率 (%)	膨れ(%)
比較例 19	100 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.2	10	1
比較例 20	25 体積%EC, 50 体積%BL, 25 体積%MEC	LiBF ₄	1.5	0.2	30	30
比較例 21	75 体積%EC, 25 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.3	15	8
比較例 22	1 体積%EC, 99 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.42	10	6
比較例 23	25 体積%EC, 75 体積%MEC	LiPF ₆	1.5	0.42	27	11
比較例 24	33 体積%EC, 67 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.42	70	3
比較例 25	40 体積%EC, 60 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.42	68	1
比較例 26	25 体積%EC, 75 体積%BL	LiBF ₄	1.5	0.4	68	5
比較例 27	33 体積%EC, 66 体積%BL, 1 体積%VC	LiBF ₄	1.5	0.42	75	1

【0156】

表 7、8 から明らかなように、20 体積%以上、50 体積%以下のエチレンカーボネート及び40 体積%以上、80 体積%以下のγ-ブチロラクトンからなる

混合溶媒と、前記第 3 の溶媒とを含有する非水電解質層を備えた実施例 3 3 ～ 3 9 の二次電池は、高い放電容量が得られ、4 5℃での 1 0 0 サイクル目の容量維持率を 8 5 % 以上にすることができ、かつ高温貯蔵時の膨れを小さくできることがわかる。

【 0 1 5 7 】

これに対し、比較例 1 9 ～ 2 6 の二次電池は、いずれも 4 5℃での 1 0 0 サイクル目の容量維持率が 8 0 % に満たないことがわかる。

【 0 1 5 8 】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明に係る非水電解質及び非水電解質二次電池によれば、高温貯蔵時及び初充放電工程時のガス発生を抑制して外装材が膨れるのを抑えることができると共に、高温環境下においても長寿命を得ることができる等の顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係わる第 1 の非水電解質二次電池の一例である薄型リチウムイオン二次電池を示す断面図。

【図 2】

図 1 の A 部を示す拡大断面図。

【図 3】

実施例 7 の薄型非水電解質二次電池の非水電解液の¹H NMR スペクトルを示す特性図。

【符号の説明】

- 1 … 外装材、
- 2 … 電極群、
- 3 … セパレータ、
- 4 … 正極層、
- 5 … 正極集電体、
- 6 … 正極、

7 …負極層、

8 …負極集電体、

9 …負極、

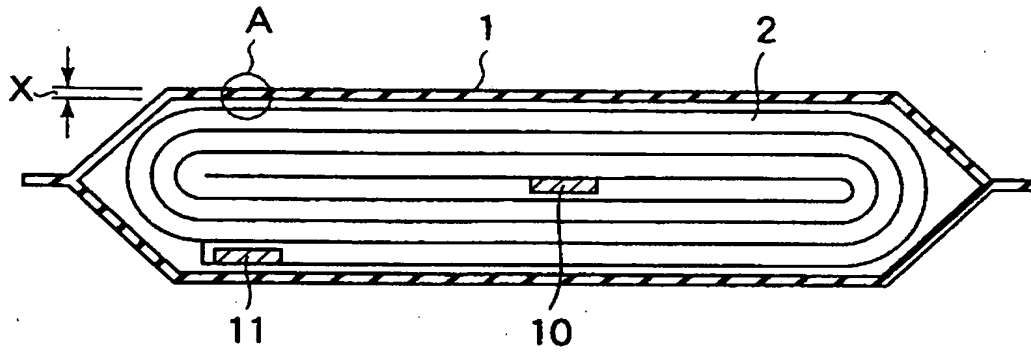
1 0 …正極端子、

1 1 …負極端子、

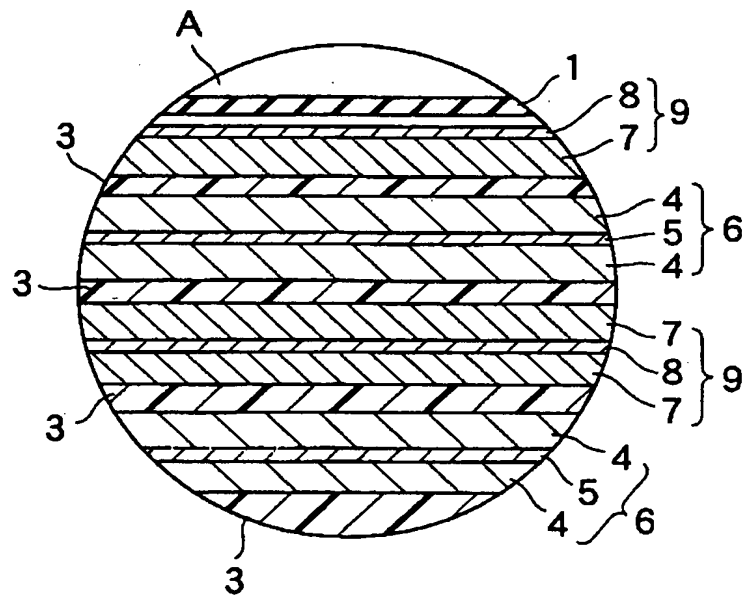
X …外装材の厚さ。

【書類名】 図面

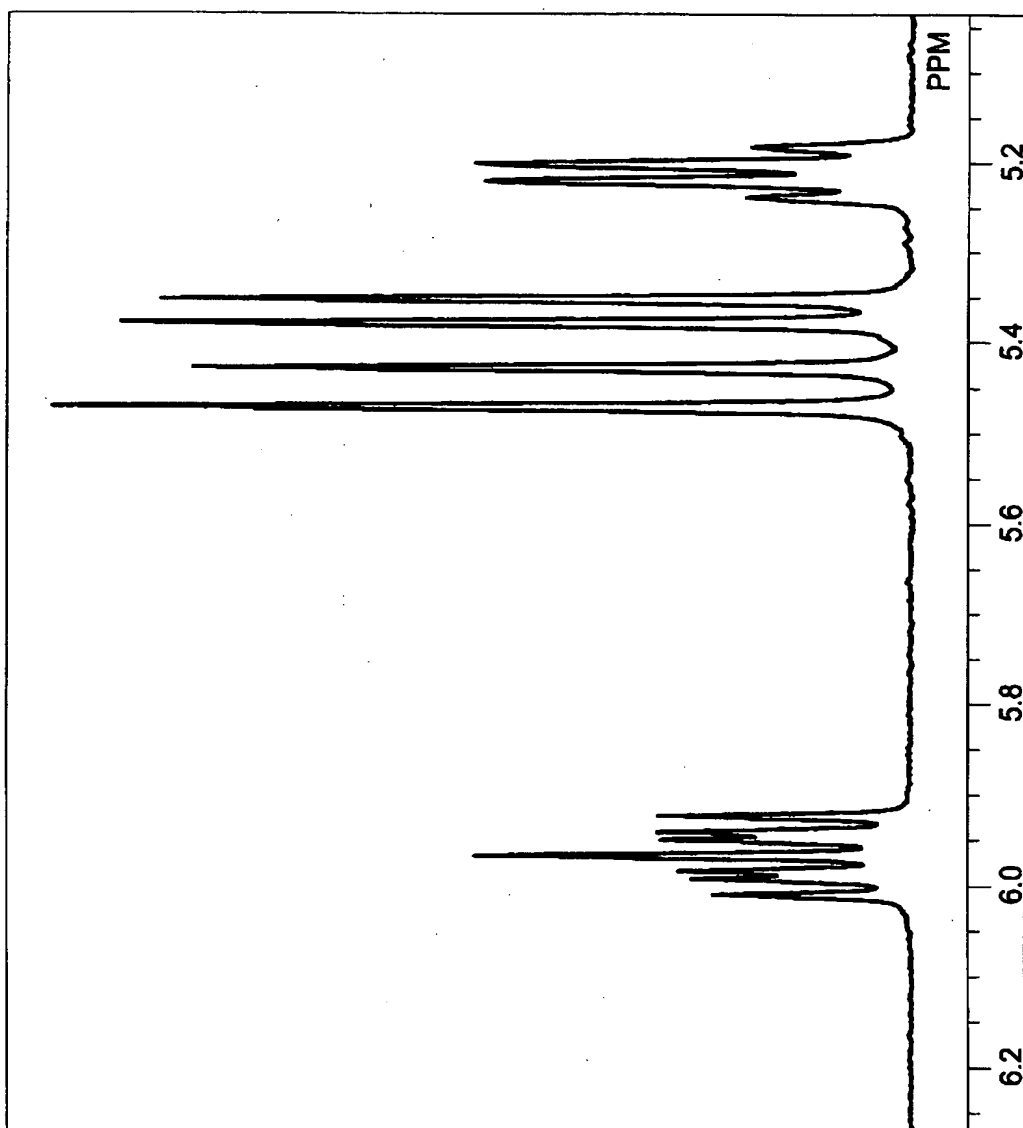
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温で貯蔵した際のガス発生を抑制して外装材が膨れるのを抑えることができ、かつ高温における充放電サイクル特性を向上することが可能な非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 厚さXが0.3mm以下の外装材1と、非水溶媒及び電解質を含む非水電解質とを具備した非水電解質二次電池において、前記非水溶媒は、エチレンカーボネート及びγ-ブチロラクトンからなる混合溶媒を含有し、充電を1Cの電流で4.2Vの定電流定電圧充電で3時間行い、放電を1Cの電流で3.0Vまで行い、かつ前記充電と前記放電の間及び前記放電と前記充電の間に10分間の休止をそれぞれ設ける充放電サイクルを45℃の環境下において行った際、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の容量維持率が85%以上である。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2001年 7月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名 株式会社東芝